

На правах рукописи



КУЖИН
Максим Борисович

**ТРАНСФОРМАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
2,2-ДИАРИЛ-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С СОЛЯМИ И ЩЕЛОЧАМИ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
кафедры общей и физической химии
Казин Вячеслав Николаевич
- Официальные оппоненты:** **Абрамов Игорь Геннадьевич**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей и физической
химии ФГБОУ ВО «Ярославский
государственный технический
университет»
- Шахкельдян Ирина Владимировна**
доктор химических наук, профессор,
декан факультета естественных наук
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
педагогический университет им. Л.Н.
Толстого»
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
университет» (г. Иваново)

Защита диссертации состоится «28» декабря 2016 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал МГУДТ (156 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>

Автореферат диссертации разослан «___» ноября 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Важное место в разработке целенаправленных методов синтеза полифункциональных соединений различных классов принадлежит выбору исходных реагентов. Определенный интерес вызывает использование в качестве субстратов нитро- и галогензамещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов, получаемых реакцией конденсации хлораля с ароматическими соединениями, что объясняется их высокой реакционной способностью и многообразием маршрутов преобразования. Несмотря на обилие химической информации по превращению трихлорэтановой группировки и преобразованию функций в ароматическом кольце в литературе ограничено число публикаций о реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с гидроксидами, нитритами и галогенидами щелочных металлов. Наличие в исходных соединениях нескольких реакционных центров для различных типов реакций ставит задачу установления характеристик структуры, определяющих протекание химического процесса по тому или иному направлению.

Выявление закономерностей протекания рассматриваемых процессов, установление связи между структурой субстратов, природой анионов-реагентов с их реакционной способностью, изучение кинетических и стереохимических закономерностей реакций с привлечением квантово-химических представлений позволяет получить обширную информацию и предложить пути синтеза практически значимых соединений.

Целью работы является разработка рациональных путей синтеза 2,2-диарил-1,1-дихлорэтанов путем выявления закономерностей трансформации замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами.

Основные задачи работы:

- выявление взаимосвязей между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью;
- кинетическое и квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях;
- разработка и оптимизация методов синтеза практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов.

Научная новизна.

Впервые детально исследованы кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит- и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия. Получены корреляции эффективной константы скорости с параметром Димрота растворителей. Показано, что реакция протекает с участием менее полярного переходного состояния.

Проведена оценка влияния природы заместителя в ароматическом кольце 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов на кинетические характеристики реакций с нитрит-ионом в ДМФА. Результаты кинетического эксперимента и квантово-химического исследования свидетельствуют, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекают по механизму бимолекулярного элиминирования.

Разработан новый способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с высоким выходом и степенью чистоты. Данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена, который может использоваться для получения растворимых полиимидов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Проведено комплексное исследование реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с неорганическими солями и щелочами, что позволило разработать теоретические основы целенаправленного синтеза замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов различного назначения.

Исследование реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в водных растворах щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса (ТЭБАХ) позволило подобрать условия синтеза нитро- и хлорзамещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов с выходом 96-99%.

Изучена реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии их с гидроксид-, нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях. По степени влияния природы реагента на скорость реакции дегидрохлорирования исследованные анионы можно расположить в следующий ряд: F^- , $OH^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Обнаруженные взаимосвязи между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью использованы при разработке эффективных методов синтеза ряда перспективных 2,2-диарил-1,1-дихлорэтанов.

Препаративные исследования, результаты кинетических исследований и квантово-химического моделирования позволили оценить реакционную способность субстратов и реагентов, установить механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях.

Методология и методы диссертационного исследования. Методы и условия проведения синтетических экспериментов представлены в третьей главе диссертации. Для идентификации синтезированных соединений использовали данные ПМР- и ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, определение температур плавления. При выполнении кинетических исследований для определения концентраций исходных соединений и продуктов применялись методы ГЖХ и ВЭЖХ. Квантово-

химические расчеты выполняли методом функционала плотности в рамках континуальной сольватационной модели РСМ (растворитель – ДМФА): программа Firefly, корреляционно-обменный потенциал B3LYP, базис 6-31G++(d,p).

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности трансформации замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с неорганическими солями и щелочами;
- особенности механизма реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами;
- усовершенствованные способы получения замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов.

Личный вклад автора состоит в проведении работ по синтезу изучаемых соединений, постановке и выполнении кинетических исследований, осуществлении квантово-химических расчетов, обработке и анализе экспериментальных и литературных данных, участии в написании научных публикаций, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра физической и органической химии Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова. Настоящая работа выполнена в рамках ФЦП Минобрнауки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (проект: «Кинетическое и квантово-химическое исследование реакционной способности химически и электрохимически генерируемых радикалов, анион-радикалов и анионов в элементарных жидкофазных реакциях с органическими соединениями»).

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается использованием современных аппаратных методов исследования и воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты, выносимые на защиту, и выводы, сделанные в работе, не противоречат основным теоретическим положениям в области органической и физической химии.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» (Россия, Казань, 2010); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция «Реактив-2011» (Россия, Уфа, 2011); Шестьдесят пятая Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием (Россия, Ярославль, 2012); II Международная научно-практическая конференция «Путь в науку. Биология, экология, химия» (Россия, Ярославль, 2013); VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Россия, Иваново, 2015); XIII Всеукраинская конференция молодых ученых и

студентов с международным участием «Актуальные проблемы современной химии» (Украина, Днепропетровск, 2015); Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Россия, Великий Новгород, 2015), Восьмая Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Россия, Уфа, 2015). X Всероссийская молодежная научно-инновационная школа «Математика и математическое моделирование» (Россия, Саров, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей из списка журналов, рекомендованных ВАК, 9 тезисов докладов конференций различных уровней, получен патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 122 страницах, включает 49 рисунков и 21 таблицу. Список использованных источников состоит из 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из трех основных глав: литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментально-методической части (глава 3), а также заключения, списка цитируемой литературы и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и основные задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость результатов.

В **первой главе** проанализированы литературные данные о возможных путях превращения трихлорэтановой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах: реакции восстановления, окисления, перегруппировки. Особое внимание уделено реакции дегидрохлорирования. Рассмотрены разнообразие используемых реагентов, результаты исследований закономерностей структура - свойство, основные механизмы реакций дегидрохлорирования и факторы, влияющие на них.

Вторая глава содержит результаты по изучению влияния структуры субстрата, природы растворителя и реагента на закономерности превращений 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с неорганическими солями и щелочами. Разработаны и оптимизированы методы синтеза практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов, получены новые данные о механизме реакции дегидрохлорирования нитрит - и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях.

В **третьей главе** описаны применяемые реактивы и материалы, способы получения 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов и пути их химической трансформации, схема кинетической установки и методика проведения кинетического эксперимента. Рассмотрены методы анализа, описаны приборы и условия проведения хроматографического анализа методами ГЖХ и ВЭЖХ. Дана краткая характеристика квантово-химических расчетов методом DFT.

Практический интерес представляет проведение реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтано в водных растворах щелочей в присутствии катализаторов межфазного переноса, например, хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ) (рис. 1). Исследовано влияние концентрации КОН (NaOH) и температуры на выход и чистоту продуктов. Выбраны условия, позволяющие получать целевые соединения с высоким выходом. Показано, что дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана при концентрации КОН в пределах 40-50%, температуре 60-70°C в течение 0.6-1.2 ч приводит к образованию 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена с выходом более 98 %. Оптимальные условия реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана: 30-40% водный раствор КОН и температура 80-90 °С, выход 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтена составил более 97%. При использовании в качестве субстрата 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана отмечено, что наряду с реакцией дегидрохлорирования протекает нуклеофильное замещение атомов хлора в бензольном кольце на гидроксигруппу. Продуктом реакции в 30%-ном растворе КОН при 40-60°C является 2,2-ди(4-гидрокси-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 88-90 %.

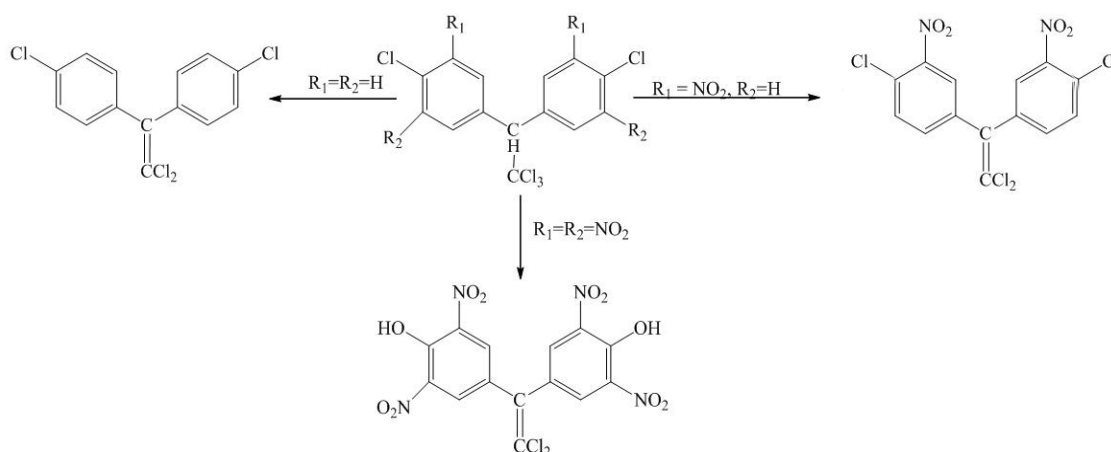


Рис. 1. Схема превращений 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных в водном растворе КОН в присутствии ТЭБАХ

Изучено влияние структуры субстрата и температуры на закономерности реакции 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных с системой щелочь-амидный растворитель (DMFA, DMAA) (рис. 2). При взаимодействии 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с КОН (NaOH) в DMFA при 70°C протекает реакция дегидрохлорирования и образуется 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 94-97%. Наличие в структуре 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрогрупп приводит к тому, что помимо реакции дегидрохлорирования происходит нуклеофильное замещение атомов хлора, связанных с углеродами бензольных колец, на диметиламиновые группы.

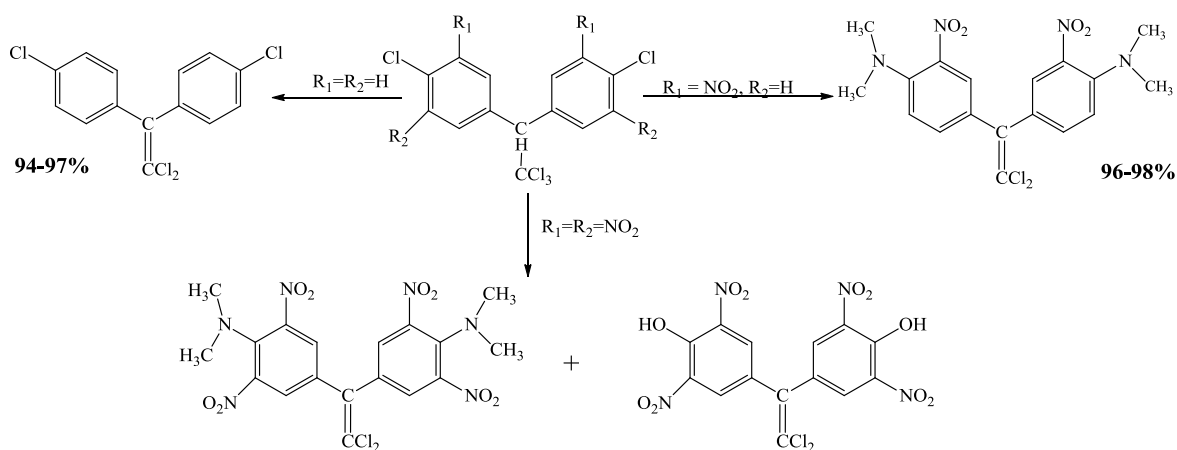


Рис. 2. Схема превращений 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и его нитрозамещенных со щелочью в ДМФА (ДМАА)

Нами разработан новый высокоэффективный способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с высоким выходом и высокой степени чистоты. Реакцию проводят при температуре 40-100°C и мольном соотношении 2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтан: NaOH(КОН): ДМФА(ДМАА) = 1:4÷10:20÷30. Реализация предложенной схемы синтеза позволяет в течение 1÷2.5 ч получать 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 96-98%. Данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена. Двухъядерный ароматический диамин ряда 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена, содержащий третичные аминогруппы в качестве заместителей, может использоваться для получения новых растворимых полиимидов.

При взаимодействии 2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в ДМФА происходит образование смеси продуктов: 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена и 2,2-ди(4-гидрокси-3,5-динитрофенил)-1,1-дихлорэтена. Особенности протекания этого процесса связаны с тем, что при наличии двух нитрогрупп в бензольном кольце происходит дополнительная активация реакционного центра и взаимодействие его по реакции нуклеофильного замещения с конкурирующими реагентами - гидроксид-анионом и диметиламином, являющимся продуктом щелочного гидролиза ДМФА. Отмечено, что соотношение продуктов зависит от температуры: при 40°C выход диметиламинозамещенного соединения составляет 61-64%; при 100°C - 90-93%. Это можно объяснить увеличением скорости гидролиза амидного растворителя при повышении температуры.

Из литературных данных известно, что анионы галоидов в апротонных диполярных растворителях являются основаниями и сильными нуклеофильными агентами, а также проявляют свойства дегидрохлорирующего агента. В табл. 1, в качестве примера, приведены результаты дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с использованием различных реагентов.

Таблица 1

Влияние природы реагента на дегидрохлорирование 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана (90 °С, ДМФА, субстрат : реагент = 1 : 2-3, моль)

Реагент	KNO ₂	KF	KCl	KBr	KJ	KOH
Время, ч	1.0 - 2.0	1.0 - 1.5	3.5 - 4.5	11.5 - 12.5	13.0 - 14.5	1.0 - 1.5
Выход, %	95 - 97	96 - 98	93 - 96	92 - 95	92 - 94	94 - 96

Из приведенных данных следует, что наиболее эффективными дегидрохлорирующими агентами среди солей являются фториды и нитриты щелочных металлов. По своей активности в реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана в ДМФА изученные анионы можно расположить в следующий ряд: $F^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Показано, что природа катиона (натрий или калий) не оказывает существенного влияния на скорость реакции и выходы продукта.

Кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит- и галогенид-анионами

В работе впервые проведено систематическое исследование закономерностей реакции дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях. Для выяснения механизма реакции дегидрохлорирования проведены кинетические исследования (рис. 3).

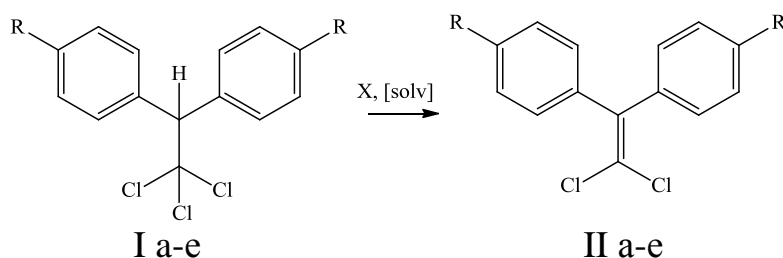


Рис. 3. Схема реакции дегидрохлорирования дизамещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов с солями щелочных металлов:

R = -NO₂ (а), -Cl (б), -H (в),
 -CH₃ (г), -OCH₃ (д), -OC₂H₅(е)
 X = KF, KCl, KBr, KI, KNO₂
 растворители - ДМФА, ДМАА,
 ДМСО, ДМФА : этанол = (80:20;
 60:40) % моль.

В качестве модельного соединения выбран 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтан (Iв). Продуктом реакции является 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтен (IIв). Анализ реакционной смеси методом ГЖХ показал, что не происходит накопления промежуточных и образования побочных продуктов.

Влияние концентрации реагента. Изучено влияние концентрации нитрита и хлорида калия на скорость реакции при температуре 363 К, постоянной концентрации Iв 0.03 моль/л и концентрации реагента 0.03 - 0.6 моль/л. Зависимость начальной скорости химической реакции от концентрации реагента в обоих случаях имеет нелинейный характер, что

свидетельствует о сложном участии нитрит- и галогенид-ионов в данном процессе.

Влияние концентрации субстрата. Влияние концентрации **Iв** на скорость реакции изучено при температуре 363 К и избытке реагента, т.е. в условиях реакции псевдопервого порядка. Эффективные константы скорости (табл. 2) рассчитаны по изменению концентраций **Iв** и **IIв**.

Таблица 2

Влияние концентрации **Iв** на константу скорости реакции
(363 К; ДМФА, [реагент] = 0.6 моль/л)

[Iв] ₀ , моль/л	KNO ₂		KCl	
	$k_{эф} \times 10^4, c^{-1}$ (по субстрату)	$k_{эф} \times 10^4, c^{-1}$ (по продукту)	$k_{эф} \times 10^5, c^{-1}$ (по субстрату)	$k_{эф} \times 10^5, c^{-1}$ (по продукту)
0.03	6.35 ± 0.34	6.55 ± 0.31	7.50 ± 0.33	7.12 ± 0.35
0.04	6.26 ± 0.35	6.27 ± 0.29	7.13 ± 0.31	7.26 ± 0.33
0.05	6.27 ± 0.33	6.33 ± 0.34	7.39 ± 0.35	7.27 ± 0.34
0.06	6.11 ± 0.32	6.14 ± 0.34	7.19 ± 0.34	7.04 ± 0.35

Близкие значения величин константы скорости, рассчитанных по расходованию субстрата и накоплению продукта, а также данные балансовых опытов подтверждают, что в ходе реакции как в случае с нитритом калия, так и хлоридом калия, не происходит накопления промежуточных и побочных соединений. Показано, что константа скорости реакции с нитритом калия на порядок выше, чем с хлоридом калия.

Влияние температуры. Исследовано влияние температуры в интервале 333 - 373 К для KNO₂ и 353 - 423 К для KCl на константу скорости реакции и определены термодинамические параметры процесса (табл. 3).

Таблица 3

Константы скорости и термодинамические параметры
реакций **Iв** с нитритом и хлоридом калия
(ДМФА, [Iв]₀ = 0.03 моль/л, [реагент] = 0.3 моль/л)

KNO ₂	T, К	333	343	353	363	373
	$k_{эф} \times 10^4, c^{-1}$	0.49 ± 0.01	1.52 ± 0.07	4.28 ± 0.24	6.35 ± 0.34	11.62 ± 0.78
	$Ea = 80.60 \pm 4.02$ кДж/моль; $\Delta H^\ddagger = 77.68 \pm 3.93$ кДж/моль; $\ln A = 19.39 \pm 1.49$; $\Delta S^\ddagger = -93.20 \pm 4.53^*$ Дж/(моль·К)					
KCl	T, К	353	363	383	403	423
	$k_{эф} \times 10^4, c^{-1}$	0.32 ± 0.01	0.75 ± 0.03	2.85 ± 0.14	12.59 ± 1.43	33.98 ± 2.62
	$Ea = 83.34 \pm 3.40$ кДж/моль; $\Delta H^\ddagger = 80.18 \pm 3.24$ кДж/моль; $\ln A = 18.09 \pm 1.45$; $\Delta S^\ddagger = -104.66 \pm 4.25^*$ Дж/(моль·К)					

* - величины приведены для 363 К

Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о большей упорядоченности переходного состояния по сравнению с исходным состоянием системы, что характерно для бимолекулярных процессов. Можно предположить, что реакция протекает по механизму бимолекулярного элиминирования (E2).

Влияние природы растворителя. Выполнены исследования влияния ряда апротонных диполярных растворителей: ДМФА, ДМАА, ДМСО на кинетические характеристики реакции. Показано, что в протонном

растворителе (этанол) реакция дегидрохлорирования не идет. Интерес представляет проведение реакции в бинарной смеси апротонного и протонного растворителей. Исследования проведены в смеси ДМФА-этанол при соотношении 80:20 и 60:40% моль, соответственно.

Получена корреляция между $\lg k_{эф}$ и сольватохромным параметром Димрота (E_T) растворителей для реакции дегидрохлорирования **Iв** с нитритом и хлоридом калия.

Для нитрита калия:

$$\lg k_{эф} = (8.64 \pm 1.34) - (0.06 \pm 0.01) \cdot E_T; r = 0.982, s = 0.092, N = 5;$$

для хлорида калия:

$$\lg k_{эф} = (4.78 \pm 1.47) - (0.05 \pm 0.01) \cdot E_T; r = 0.963, s = 0.096, N = 5.$$

Показано, что с увеличением параметра Димрота растворителя падает скорость реакции, причем добавление протонного растворителя резко уменьшает величину константы скорости. Отрицательное значение коэффициента, стоящего перед параметром Димрота свидетельствует о том, что переходное состояние менее полярно, чем исходная система, а заряды не возникают и не исчезают в переходном состоянии

Влияние природы заместителей в бензольном кольце. Проведена оценка влияния заместителя в ароматическом кольце 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов на кинетические характеристики реакций с нитритом калия в ДМФА (**Iа-д**).

Наличие электроноакцепторной нитрогруппы в ароматическом кольце **Iа** приводит к тому, что при взаимодействии с KNO_2 в интервале температур 333 - 373 К кроме реакции дегидрохлорирования происходит дальнейшее преобразование дихлорэтиленовой группы в карбонильную с образованием 4,4'-динитробензофенона с выходом 96 - 98%. Поэтому константы скорости и параметры активации реакции дегидрохлорирования **Iа** до **IIа** определялись при температурах 283 - 308 К. Затем рассчитывалась константа скорости реакции для температуры 363 К. Следует отметить, что в указанном интервале температур трансформации **Iа** в 4,4'-динитробензофенон не зафиксировано.

Получена корреляция реакционной способности субстратов с σ_p -константой Гаммета, которая учитывает индуктивный и мезомерный эффекты влияния заместителей в пара-положении:

$$\lg(k_{эф}/k_{эф0}) = - (0.28 \pm 0.01) + (3.75 \pm 0.24) \cdot \sigma_p; r = 0.994, s = 0.205, N = 5$$

Положительное значение постоянной серии ρ свидетельствует о том, что протекание реакции по механизму $E1$ можно исключить. Полученные данные позволяют предположить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов не идет по механизму $E1cB$, так как в этом случае карбанионный интермедиат не может быть резонансно стабилизирован электроноакцепторной NO_2 -группой, что подтверждается отсутствием достоверной линейной зависимости реакционной способности от значений нуклеофильных σ^- -констант Гаммета.

Влияние природы реагента. Рассмотрено влияние природы аниона-реагента на кинетические характеристики реакции дегидрохлорирования (363 К, $[\mathbf{Iv}]_0 = 0.03$ моль/л, $[\text{реагент}]_0 = 0.3$ моль/л).

Определение константы скорости при температуре 363 К с участием фторида калия оказалось невозможным ввиду высокой скорости реакции. Поэтому исследования проводили в интервале температур 293 – 333 К, затем рассчитывали величину константы скорости для 363 К. Получен следующий ряд активности анионов-реагентов по убыванию реакционной способности ($k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{с}^{-1}$): $\text{F}^- (251.42 \pm 12.84) > \text{NO}_2^- (6.35 \pm 0.34) > \text{Cl}^- (0.75 \pm 0.03) > \text{Br}^- (0.33 \pm 0.02) > \text{I}^- (0.25 \pm 0.02)$.

Квантово-химическое исследование реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов

Приведенные данные кинетических экспериментов свидетельствуют о протекании реакции дегидрохлорирования по механизму бимолекулярного элиминирования. На этот же механизм указывают и результаты серии квантово-химических расчетов. Расчеты выполнены методом функционала плотности в рамках континуальной сольватационной модели РСМ (растворитель - ДМФА): программа Firefly, корреляционно-обменный потенциал V3LYP, базис 6-31G++(d,p).

Рассчитаны структуры исходных реагентов, предреакционных и переходных состояний, конечных продуктов реакции дегидрохлорирования **Iv** и его замещенных нитрит-ионом.

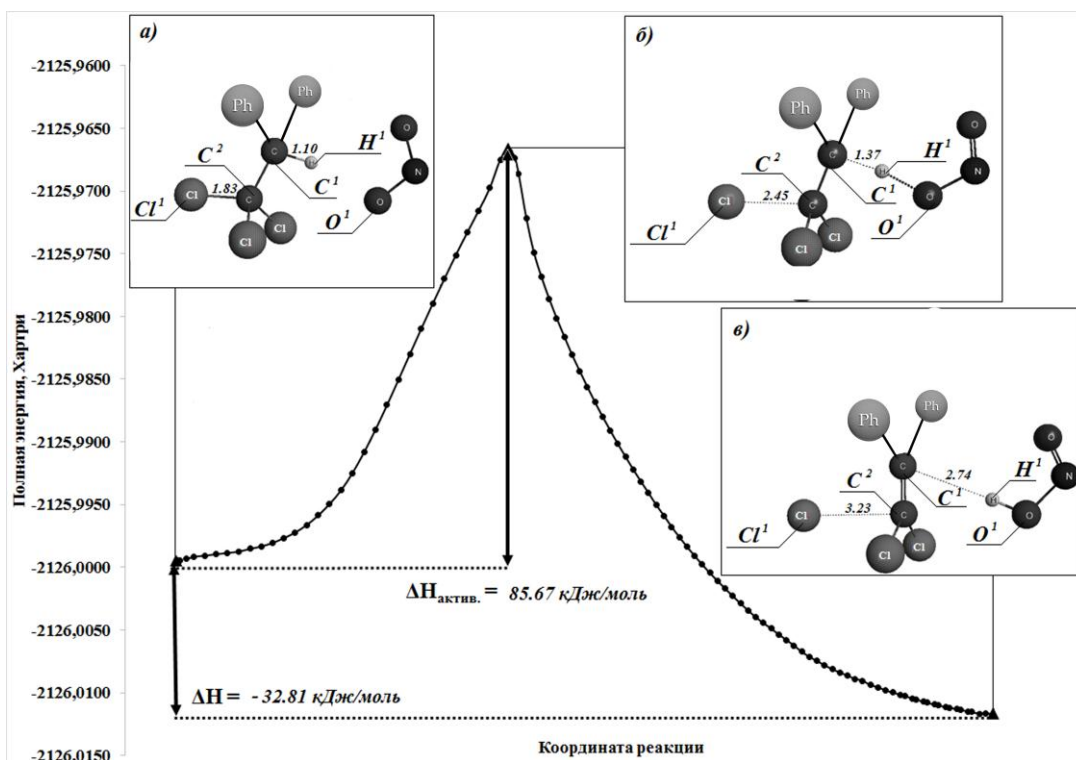


Рис. 4. Энергетический профиль реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом (межатомные расстояния в Å): предреакционное состояние (а), переходное состояние (б) и продукты реакции (в)

На рис. 4, в качестве примера, представлен энергетический профиль реакции дегидрохлорирования **Iв** нитрит-ионом. Смещение H^I в направлении нитрит-иона (рис. 4а) приводит к образованию переходного состояния (рис. 4б). Стабилизированное переходное состояние характеризуется значительным удлинением связи C^2-CI^I до 2.45Å (в молекуле 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана длины всех трех связей C^2-CI составляют 1.81Å). Расчет матриц Гессе показал, что для найденного переходного состояния отмечена только одна мнимая частота, соответствующая линейному колебанию H^I между C^I и O^I . При дальнейшем удалении атома H^I расстояние C^2-CI^I синхронно увеличивается до 3.49Å , что обусловлено переходом соответствующего углеродного атома из состояния sp^3 -гибридизации в sp^2 -гибридное состояние с образованием **IIв** (рис. 4в).

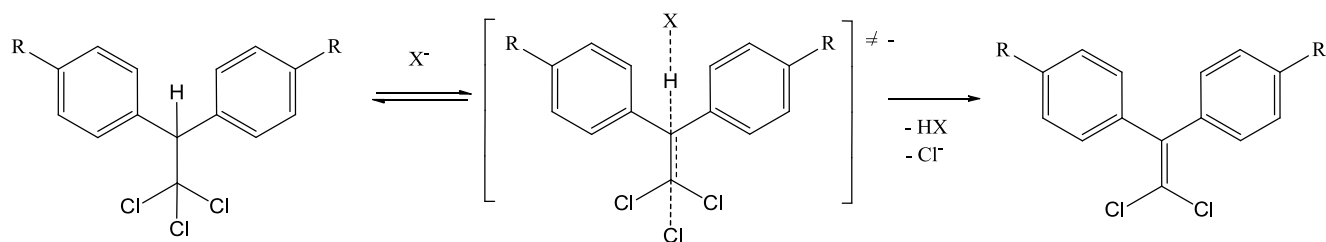
Рассчитаны величины энтальпий активации реакции 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов (1а-е) с нитрит-ионом. Обнаружена корреляционная зависимость между значениями $\lg k_{эф}$ и ΔH^\ddagger , свидетельствующая о неизменности механизма E2 в ряду исследованных субстратов:

$$\lg k_{эф} = (27.9 \pm 2.2) - (0.36 \pm 0.02) \cdot \Delta H^\ddagger; r = 0.982; s = 0.882; N = 6$$

Аналогичным образом получен энергетический профиль реакции дегидрохлорирования **Iв** фторид-ионом. Переходное состояние образуется при смещении H^I в сторону реагента, что также сопровождается значительным удлинением связи C^2-CI^I с 1.83Å до 2.13Å (предреакционное состояние), как и в случае и с нитрит-ионом. При отдалении атома H^I расстояние C^2-CI^I синхронно увеличивается до 3.28Å . Ранее отмечено, что среди галогенид-ионов наиболее реакционноспособным является фторид-ион. Полученная расчетная величина энтальпии активации (37.50 кДж/моль) подтверждает более высокую реакционную способность фторид-аниона по сравнению с NO_2^- (85.67 кДж/моль).

При анализе результатов квантово-химического моделирования реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в рамках механизмов E2 и E1сВ отмечен ряд закономерностей, свидетельствующих о протекании реакции дегидрохлорирования по механизму бимолекулярного элиминирования: 1) синхронное отщепление атомов хлора и водорода от α -, β -углеродных атомов; 2) пять атомов переходного состояния $O \cdots H \cdots C-C-CI$ расположены практически в одной плоскости, что является стереохимическим условием протекания реакции по механизму E2; 3) одностадийность процесса, характерная для E2, подтверждается наличием одного максимума на профиле потенциальной энергии.

Таким образом, результаты проведенных кинетических исследований и квантово-химических расчетов позволяют заключить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с галогенид- и нитрит-ионами в апротонных диполярных растворителях протекает по механизму бимолекулярного элиминирования E2 (рис. 5).



R = -NO₂, -Cl, -H, -CH₃, -OCH₃, -OC₂H₅;

X = NO₂⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻;

Рис. 5. Механизм реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях

Исследование реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями щелочных металлов и знание механизма реакции дегидрохлорирования позволили выбрать эффективные пути синтеза замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов. 2,2-Диарил-1,1-дихлорэтены являются промежуточными продуктами при производстве разнообразных красителей и пигментов, биологически активных добавок, полифункциональных органических реактивов, а также мономеров для полимерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов в водных растворах щелочи в присутствии катализатора межфазного переноса подобраны условия синтеза замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов с выходом 96-99%.

2. Изучено влияние структуры субстрата и температуры на закономерности реакции 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с системой щелочь-амидный растворитель. Разработан новый способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с выходом 96-98% и высокой степени чистоты.

3. Впервые проведенное кинетическое исследование реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и его замещенных нитрит- и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя и аниона-реагента, заместителя в ароматическом кольце на величину константы скорости. Определены термодинамические характеристики реакций 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и хлоридом калия. Энтропии активации имеют высокие отрицательные значения, свидетельствующие о большей упорядоченности переходного состояния по сравнению с исходным состоянием системы, что характерно для бимолекулярных процессов.

4. Для реакции 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с нитритом и хлоридом калия обнаружены корреляции между $\lg k_{эф}$ и параметрами Димрота растворителей. При повышении значения параметра Димрота в ряду рассматриваемых растворителей уменьшается скорость процесса. Результаты

кинетических исследований указывают, что реакция дегидрохлорирования протекает с участием менее полярного переходного состояния.

5. Изучено влияние природы аниона на величину константы скорости. Показано, что реакция дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитрит- и галогенид-ионами протекает по единому механизму. Реакционная способность анионов уменьшается в ряду: $F^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

6. Методом функционала плотности определены квантово-химические характеристики предреакционных и переходных состояний, конечных продуктов для реакций дегидрохлорирования замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов. Показано, что пять атомов переходных состояний ($O \cdots H \cdots C-C-Cl$) находятся в одной плоскости, что является одним из необходимых условий протекания реакции по механизму E2. На основании результатов кинетических исследований и данных квантово-химических расчетов можно заключить, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекают по единому механизму бимолекулярного элиминирования.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кужин, М.Б. Кинетическое и квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом / В.Н. Казин, М.Б. Кужин, Сирик А.В., Гузов Е.А. // Журнал органической химии. -2016. -Т. 52. №9. - С. 1290-1294.

2. Кужин, М.Б. Синтез аминсоединений ряда бензофенона на основе 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин // Башкирский хим. журнал. - 2013. - Т. 20. № 3. - С. 87-89.

3. Кужин, М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин // Башкирский хим. журнал. - 2013. - Т. 20. № 1. - С. 58-60.

4. Кужин, М.Б. Нетрадиционный путь синтеза нитрозамещенных бензофенонов / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2011. № 4. - С. 136-138.

5. Кужин, М.Б. Реакция дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана и его замещенных аналогов / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин, Н.Г. Савинский // Башкирский хим. журнал. - 2011. - Т. 18. № 3. - С. 156-159.

6. Пат. 2522553 Российская федерация, МПК С07С211/52, С07С209/10. Способ получения 1,1'-дихлор-2,2'-бис(3-нитро-4-*N,N*-диметиламинофенил)этилена / В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, М.Б. Кужин, Г.П. Митрофанова, Е.Г. Казина, А.В. Сирик. - Оpubл. 20.07.2014.

7. Кужин, М.Б. Свойства гетероцепных полимеров на основе дифенил производных хлораля / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, С.Г. Сибриков // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии». - Казань: КГТУ. -

2010. - С. 201-202.

8. Кужин, М.Б. Синтез полифункциональных двуядерных соединений с различными мостиковыми группами на основе производных хлораля / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, С.Г. Сибриков // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии». - Казань: КГТУ. - 2010. - С. 41-42.

9. Кужин, М.Б. Синтез замещенных двуядерных соединений на основе хлораля / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, С.Г. Сибриков // Материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». - Уфа: Изд-во «Реактив». - 2011. - С. 34-35.

10. Кужин, М.Б. Влияние структуры субстратов на кинетические характеристики и механизм реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов с нитритом натрия в ДМФА / М.Б. Кужин, Я.С. Щербакова // Материалы II Международной научно-практической конференции «Путь в науку. Биология, экология, химия». - Ярославль: ЯрГУ. - 2013. - С. 82-86.

11. Кужин, М.Б. Квантово-химическое моделирование механизма реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтанов в присутствии нитрит-иона / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, А.В. Сирик, Е.А. Гузов // Материалы VII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». - Иваново: ИГУ. - 2015. - С. 152-154.

12. Кужин, М.Б. Изучение механизма реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана методом функционала плотности / М.Б. Кужин, Е.А. Гузов // Материалы XIII Всеукраинской конференции молодых ученых и студентов с международным участием «Актуальные проблемы современной химии». - Днепрпетровск. - 2015. - С. 6-7.

13. Кужин, М.Б. Кинетика и механизм реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана галогенидами калия / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, А.В. Сирик, Е.А. Гузов, С.Г. Сибриков // Сборник докладов Пятой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». - Великий Новгород. - 2015. - С. 99-100.

14. Кужин, М.Б. Использование метода функционала плотности для изучения механизма реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана нитрит-ионом / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, А.В., Гузов, С.Г. Сибриков // Сборник трудов VIII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». - Уфа. - 2015. - Т. 2. Физика. Химия. - С. 116-118.

15. Кужин М.Б. Оценка реакционной способности 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов методами квантово-химических расчетов / М.Б. Кужин, В.Н. Казин, С.Г. Сибриков, Е.А. Гузов, А.В. Сирик // Сборник материалов X всероссийской молодежной научно-инновационной школы «Математика и математическое моделирование». - Саров. - 2016. - С. 153.